Le problème, consacré au **fonctionnement d'un générateur à turbine**, se décompose en quatre volets :

 la première partie, introductive, est consacrée à l'étude du cycle idéal de Carnot ;
 la deuxième partie traite d'un générateur à turbine à gaz fonctionnant sur un cycle de Brayton ; l'énergie thermique des gaz sortant de la turbine est réutilisée pour améliorer le rendement de la turbine, c'est la **régénération** ;
 les gaz d'échappement sont encore exploités pour une production combinée d'énergie thermique et d'énergie mécanique : c'est la **cogénération** en troisième partie ;
 la quatrième partie concerne, d'un point de vue chimique, la **combustion de gaz naturel** dans la turbine.

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que :

- *les explications des phénomènes étudiés interviennent dans la notation au même titre que les développements analytiques et les applications numériques ; les résultats exprimés sans unité ne seront pas comptabilisés ;*
- *tout au long de l'énoncé, les paragraphes en italiques ont pour objet d'aider à la compréhension du problème mais ne donnent pas lieu à des questions ;*
- *tout résultat fourni dans l'énoncé peut être admis et utilisé par la suite, même s'il n'a pas été démontré par le(la) candidat(e) ;*
- *les données numériques de chimie sont regroupées à la fin de la partie chimie ;*
- *un document-réponse (en partie chimie) devra être complété puis remis avec la copie.*

Les industries, les hôpitaux et les villes sont des sites qui ont besoin d'un apport d'énergie très important : les consommations d'électricité, de chaleur ou de froid y sont nécessaires conjointement. De petites **turbines à gaz** intégrées à de grands immeubles, à des quartiers administratifs, à des centres commerciaux ou à des usines assurent la stabilité et le contrôle local de leurs productions. La **cogénération** a l'avantage d'exploiter la chaleur dégagée par les gaz d'échappement, habituellement dissipée dans l'environnement, pour délivrer de façon combinée de l'énergie thermique et de l'énergie mécanique. L'une peut être utilisée pour le chauffage des immeubles, alors que l'autre produit de l'électricité par couplage avec un alternateur.

# QUATRIEME PARTIE
# COMBUSTION DU METHANE

## I / Combustion totale et complète

*Considérons la réaction de combustion stoechiométrique du gaz naturel (assimilé à du méthane) dans le dioxygène :* $CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$ *[1]*

**I1.** Préciser la nature de cette réaction, ainsi que les rôles joués par le méthane et le dioxygène.
Dans cette combustion, quel est le combustible et quel est le comburant ?

**I2.** Discuter, après avoir écrit la variation relative du quotient réactionnel dQ/Q, l'effet d'une augmentation isotherme de la pression sur le déplacement de l'équilibre [1].

**I3.** Procéder de même pour étudier l'effet de l'introduction d'un constituant inactif gazeux ($N_2$ par exemple), à pression et température constantes.

**I4.** A l'aide des données thermodynamiques fournies en annexe, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^0$ de la réaction [1] à 298 K.

**I5.** Calculer le pouvoir calorifique du méthane, représentant l'énergie libérée par la combustion complète d'un volume d'un mètre-cube de méthane, initialement à 298 K, sous la pression p°=1 bar ? (l'exprimer en MJ et en kWh)

*L'air sec renferme 20,95 % de dioxygène, 78,09 % de diazote et 0,96 % d'argon (pourcentages molaires) et autres gaz rares. Afin de simplifier l'ensemble des calculs qui suivront, les proportions suivantes seront retenues : 20 % pour le dioxygène et 80 % pour le diazote.*

**I6.** Quel est le volume d'air nécessaire à la combustion complète d'un mètre-cube de méthane (à T = 298 K et p° =1 bar) ?

**I7.** Calculer la masse de méthane dont la combustion (à T = 298 K et p° =1 bar) peut libérer une énergie équivalente à une tep (tonne équivalent pétrole), soit l'énergie libérée par la combustion d'une tonne de pétrole : 1 tep = $42.10^9$ J.

*Intéressons nous maintenant la réaction de combustion incomplète résultant du mélange non stoechiométrique $CH_{4(g)} + 3/2\ O_{2(g)}$.*

**I8.** Ecrire cette réaction, notée [2], puis calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_2^0$ qui lui est associée. Analyser le résultat obtenu en termes de rendement énergétique et de fiabilité par rapport à la réaction de combustion [1].

## J / Etablissement du diagramme d'Ostwald

*Dans la pratique industrielle, le bilan d'une combustion peut être représenté par un diagramme représentant l'évolution de la fraction molaire en $CO_2$ en fonction de celle en $O_2$, avec la fraction molaire en CO comme paramètre variable (représentation approchée ne tenant pas compte de toutes les espèces - telles les atomes et radicaux - présentes dans le mélange).*

*Etudions la combustion du méthane dans l'air, décrite par la relation suivante (en fin de réaction, les fumées ne contiennent ni suie, ni hydrocarbures imbrûlés) :*

$$CH_4 + 2\lambda\ (O_2 + 4\ N_2) = (1-k)CO_2 + k\ CO + 2\ H_2O + [2(\lambda-1) + k/2]\ O_2 + 8\lambda\ N_2 \qquad [3]$$

*Cette réaction, non stoechiométrique, peut être définie de plusieurs manières : généralement par son excès d'air e (air en excès par rapport à la réaction stoechiométrique), ou son défaut d'air (− e), ou bien sa richesse R (rapport du nombre de moles de combustible dans un mélange donné, au nombre de moles de combustible d'un mélange stoechiométrique), ou son inverse le facteur d'air λ. Il en résulte les équivalences suivantes : $\lambda = 1 + e = 1/R$ .*

*L'analyse des fumées sèches (après condensation et élimination de l'eau) fournit alors les fractions molaires partielles du mélange.*

### 1. Etude des courbes d'isoconcentration en monoxyde de carbone

*Notons respectivement $x = [O_2]$ , $y = [CO_2]$ et $z = [CO]$, les fractions molaires des espèces $O_2$, $CO_2$ et CO dans les fumées.*

**J1.** Montrer que la somme Σ des fractions molaires partielles des différents produits obtenus après élimination de l'eau, vérifie la relation : $\Sigma = \alpha + k/2$ , et identifier α.

**J2.** Exprimer y puis z en fonction de k et Σ, ainsi que x en fonction de λ, k et Σ ; en déduire l'expression de y, puis de $y + z$ en fonction de k et z.

**J3.** Ecrire λ en fonction de k et Σ ; réinjecter λ dans l'expression de x. En déduire que les fractions molaires $[O_2]$ et $[CO_2]$ vérifient la relation algébrique : $5x + 9y = f(z)$ où la fonction f(z) devra être explicitée.

**J4.** Reporter, sur le document réponse, la courbe $(Z_0)$ image de la relation précédente, dans le cas particulier où la fraction molaire [CO] est nulle ; préciser la signification de cette courbe (dite de Grebel) ainsi que les coordonnées des points A et B, intersections respectives de $(Z_0)$ avec Ox et Oy, ainsi que la signification de ces points.
Positionner le point correspondant à une combustion stoechiométrique.

**J5.** Tracer, de façon comparable, les courbes ($Z_z$) associées au paramètre z, quand ce dernier prend les valeurs suivantes : $z = 0,04$ , $z = 0,08$ .

**J6.** Analyser l'intérêt de ces courbes, dès lors qu'une analyse annexe permet de connaître le pourcentage de dioxygène dans les fumées sèches.

**2. Etude des courbes d'isofacteur d'air**

*En utilisant les résultats obtenus précédemment (J1. et J2.), il est aisé de montrer que les fractions molaires [$O_2$] et [$CO_2$] vérifient la relation algébrique :* $x + \beta(\lambda) y = \eta(\lambda)$ *où les grandeurs β et η, fonctions du facteur d'air λ, s'écrivent :* $\beta(\lambda) = \dfrac{8\lambda + 1}{20\lambda - 1}$ *et* $\eta(\lambda) = \dfrac{4\lambda - 3}{20\lambda - 1}$ .

**J7.** Reporter, sur le document réponse, la courbe ($\Lambda_1$) image de la relation précédente, dans le cas particulier où le facteur d'air λ vaut l'unité. Préciser son intersection P avec l'axe des x, ainsi que le domaine du dessin où la combustion est réalisée avec un excès d'air.

**J8.** Compléter le tracé précédent, en y ajoutant les courbes ($\Lambda_\lambda$) associées au paramètre λ, quand ce dernier prend les valeurs suivantes : $\lambda = 0,8$ , $\lambda = 1,5$ .

*Les résultats de l'analyse des fumées sèches (capteur électrochimique pour $O_2$ et capteur infrarouge pour $CO_2$) fournissent, pour une combustion étudiée, les valeurs suivantes de fractions molaires : x = [$O_2$] = 8,83 % et y = [$CO_2$] = 3,15 %.*

**J9.** Placer le point R correspondant à ces mesures sur le diagramme d'Ostwald.
Décrire et analyser les conditions de la combustion.
Préciser l'intérêt majeur de ce type de diagramme.

## DONNÉES NUMÉRIQUES

**Données numériques générales :**

Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$) : H : 1,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ; O : 16,0

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$

**Données thermodynamiques à 298 K :**

| Elément ou composé | Enthalpie standard de formation (298 K) ($\Delta_f H°$) en $kJ.mol^{-1}$ | Entropie molaire standard (298 K) ($S°$) en $J.K^{-1}.mol^{-1}$ |
|---|---|---|
| $O_{2(g)}$ | 0 | 205,0 |
| $N_{2(g)}$ | 0 | 191,6 |
| $CH_{4(g)}$ | − 74,4 | 186,2 |
| $CO_{(g)}$ | − 110,5 | 197,6 |
| $CO_{2(g)}$ | − 393,5 | 213,6 |
| $H_2O_{(liq)}$ | − 285,8 | 69,9 |
| $H_2O_{(g)}$ | − 241,8 | 188,7 |

**FIN DE L'EPREUVE**

**Document réponse à compléter et rendre avec la copie**

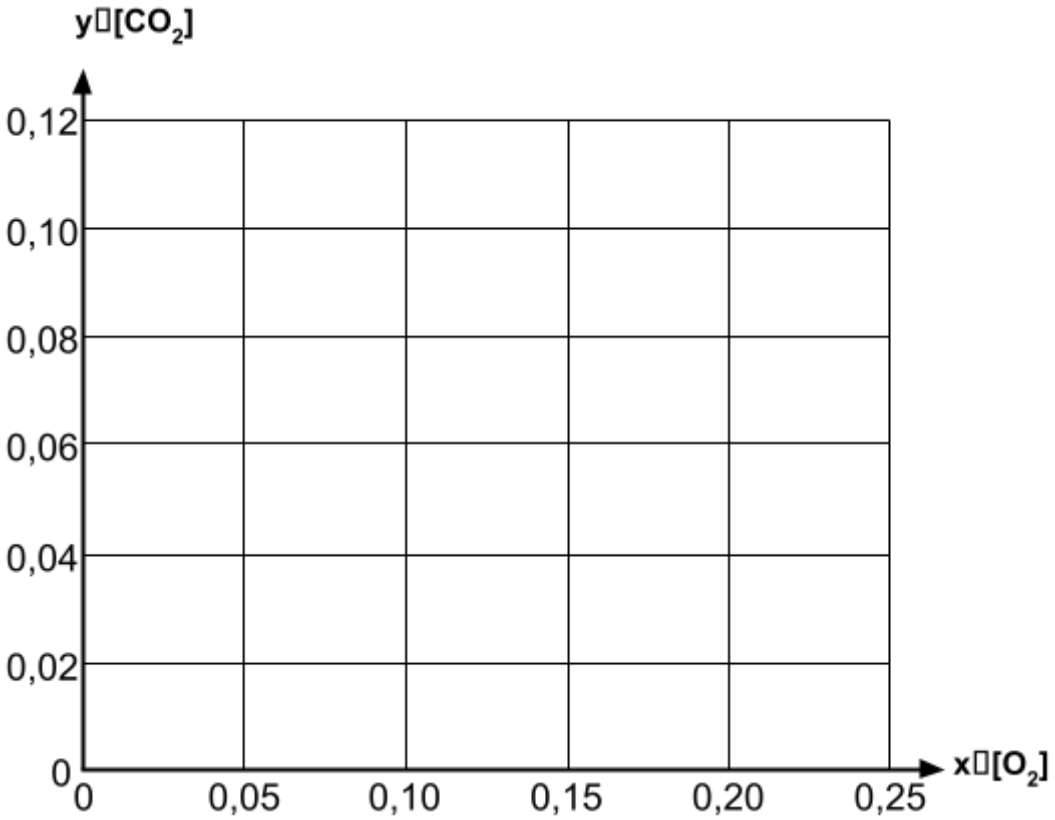



**Diagramme d'Ostwald**